

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 07156564  
PUBLICATION DATE : 20-06-95

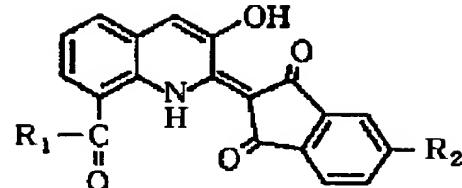
APPLICATION DATE : 06-12-93  
APPLICATION NUMBER : 05305158

APPLICANT : DAINIPPON PRINTING CO LTD;

INVENTOR : YOSHIDA KAZUYA;

INT.CL. : B41M 5/38 C09D 11/02

TITLE : HEAT-SENSITIVE TRANSFER  
RECORDING COLORING MATTER  
AND INK COMPOSITION, AS WELL AS  
TRANSFER SHEET



ABSTRACT : PURPOSE: To improve image stability by forming heat-sensitive transfer recording coloring matter made of compound represented by a predetermined formula.

CONSTITUTION: A heat-sensitive transfer recording ink composition consists of heat-sensitive transfer recording coloring matter made of compound represented by formula, binder resin, organic solvent and/or water. In the formula, R<sub>1</sub> represents alkoxy group, alkoxy alkoxy group or alkyl amino group. R<sub>2</sub> is hydrogen atom, 1-4C alkyl group, alkoxy carbonyl group, alkoxyalkoxycarbonyl group or alkylaminocarbonyl group. Further, on one side of base material sheet, coloring matter carrying layer, which includes the above-mentioned coloring matter, is formed.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-156564

(43)公開日 平成7年(1995)6月20日

(51) Int.Cl.  
B 41 M 5/38  
C 09 D 11/02

識別記号  
P T A  
9121-2H

序内整理番号  
F I  
B 41 M 5/ 26

技術表示箇所  
1 0 1 K

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平5-305158

(22)出願日 平成5年(1993)12月6日

(71)出願人 000003126  
三井東庄化学株式会社  
東京都千代田区霞が関二丁目2番5号  
(71)出願人 000002897  
大日本印刷株式会社  
東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号  
(72)発明者 松▲崎▼ ▲頼▼明  
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井  
東庄化学株式会社内  
(72)発明者 下河 純  
福岡県大牟田市上白川町2-308  
(74)代理人 弁理士 若林 忠

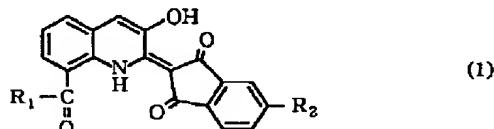
最終頁に続く

(54)【発明の名称】感熱転写記録用色素、感熱転写記録用インキ組成物、及び転写シート

(57)【要約】

【構成】 一般式 (1)

【化1】



〔式中、R<sub>1</sub> は、アルコキシ基、アルコキシアルコキシ基、又はアルキルアミノ基を示し、R<sub>2</sub> は、水素原子、C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> のアルキル基、アルコキシカルボニル基、アルコキシアルコキシカルボニル基、又はアルキルアミノカルボニル基を示す。〕で表される化合物を感熱転写記録用色素として用いる。

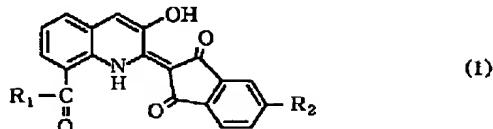
【効果】 本発明によれば、フルカラー記録に適し、安定性、保存性、溶解性に優れた感熱転写記録用イエロー系色素を提供出来る。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)

【化1】



〔式中、R<sub>1</sub>は、アルコキシ基、アルコキシアルコキシ基、又はアルキルアミノ基を示し、R<sub>2</sub>は、水素原子、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>のアルキル基、アルコキシカルボニル基、アルコキシアルコキシカルボニル基、又はアルキルアミノカルボニル基を示す。〕で表される感熱転写記録用色素。

【請求項2】 請求項1に記載の一般式(1)で示される感熱転写記録用色素と、バインダー樹脂と、有機溶剤及び／又は水とを含有してなることを特徴とする感熱転写記録用インキ組成物。

【請求項3】 基材シートと、該基材シートの一面に形成された色素担持層とからなり、該色素担持層に含有される色素が請求項1に記載の色素であることを特徴とする転写シート。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、感熱転写記録方式によるカラーハードコピーに使用される感熱転写記録用色素、感熱転写記録用インキ組成物及び転写シートに関する。

【0002】

【従来の技術】 感熱転写記録用色素として昇華性色素を用いた熱転写方式は、厚さが数ミクロンの薄いコンデンサー紙、またはPETフィルムにインキ化した感熱転写記録用色素を塗布し、これを感熱ヘッドで選択的に加熱し記録紙に転写する熱転写プリント方式の一つであり、現在種々の画像情報をイメージ記録(ハードコピー)する手段として使用されてきている。

【0003】 ここで用いる感熱転写記録用色素は、特徴として色が豊富で混色性に優れ、染着力が強く安定性が比較的高いことが要求されるが、感熱転写記録方式は昇華する色素量が熱エネルギーに依存し、染着後の濃度がアナログ的に制御できる点で、他の印画方式にはない大きな特質を有する。

【0004】 イエロー色系の感熱転写記録用色素としては、特に耐光性、堅牢度の優れたキノフタロン系の化合物(特開昭60-53565号、特開昭63-189289号、特開昭63-182192号)があるが、高い昇華速度と転写後の画像安定性を兼ね備えたものは極めて少なく、感熱転写記録用色素として最適条件を満たした色素の出現が期待されてきた。

【0005】

2

【発明が解決しようとする課題】 本発明者らは、上記事情に鑑み観察した結果、一般的に感熱転写記録用色素において、転写時の昇華速度は、同色素分子間の相互作用、色素分子とインキ用バインダー樹脂との相互作用に関係しているという知見が得られた。

【0006】 即ち、色素のインキ溶媒に対する溶解性が良く、また融点も低いものが良く、さらにインキ用バインダー樹脂との相互作用がリボン製作後の保存安定性を損ねない程度に小さいものが最も良好な色素であることが明らかとなった。

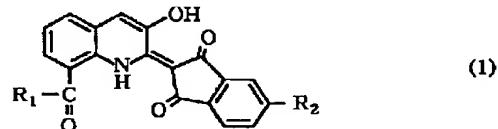
【0007】 本発明は上記知見に基づいて、種々検討した結果、後述する一般式(1)で示される化合物が優れたイエロー色感熱転写記録用色素となりうることを見出し本発明を完成するに至ったもので、その目的とすることは、高い昇華速度、転写後の画像安定性を兼ね備えた感熱転写記録用色素、感熱転写記録用インキ組成物及び転写シートを提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成する本発明は、下記一般式(1)

【0009】

【化2】



〔式中、R<sub>1</sub>は、アルコキシ基、アルコキシアルコキシ基、又はアルキルアミノ基を示し、R<sub>2</sub>は、水素原子、C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>のアルキル基、アルコキシカルボニル基、アルコキシアルコキシカルボニル基、又はアルキルアミノカルボニル基を示す。〕で表される感熱転写記録用色素である。

【0010】 また、本発明は上記一般式(1)で示される感熱転写記録用色素と、バインダー樹脂と有機溶剤及び／又は水とを含有してなる感熱転写記録用インキ組成物である。

【0011】 更に本発明は、基材シートと、該基材シートの一面に形成された色素担持層とからなり、該色素担持層に含有される色素が上記色素である転写シートである。

【0012】 本発明に係る一般式(1)で表される色素は、上記の諸条件を備え、良好な昇華速度が得られるものである。

【0013】 以下、本発明を詳細に説明する。

【0014】 一般式(1)中、R<sub>1</sub>は、アルコキシ基、アルコキシアルコキシ基、又はアルキルアミノ基を示す。

【0015】 アルコキシ基としては、炭素数が1～8のものが好ましく、具体的にはメトキシ、エトキシ、n-

50

3

プロポキシ、1s0-プロポキシ、ヌーブトキシ、1s0-ブトキシ、tert-ブトキシ、n-ベンチルオキシ、n-ヘキシルオキシ、2-エチル-ヘキシルオキシ、3, 5, 5-トリメチルヘキシルオキシ、n-ヘプチルオキシ、n-オクチルオキシ等が例示できる。

【0016】アルコキシアルコキシ基としては、炭素数が2~8のものが好ましく、具体的には2-メトキシエトキシ、2-エトキシエトキシ、2-n-プロポキシエトキシ、2-1s0-プロポキシエトキシ、2-n-ブトキシエトキシ、3-メトキシプロポキシ、3-エトキシプロポキシ、3-n-プロポキシエトキシ、3-1s0-プロポキシプロポキシ、3-n-ブトキシプロポキシ等が例示できる。

【0017】アルキルアミノ基としては、炭素数が1~8のものが好ましく、具体的にはメチルアミノ、エチルアミノ、n-プロピルアミノ、1s0-プロピルアミノ、n-ブチルアミノ、1s0-ブチルアミノ、tert-ブチルアミノ、ベンチルアミノ、n-ヘキシルアミノ、n-ヘプチルアミノ、n-オクチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジ-n-プロピルアミノ、ジ-1s0-プロピルアミノ、ジ-n-ブチルアミノ、ジ-1s0-ブチルアミノ等が例示できる。

【0018】一般式中、R<sub>2</sub>は、水素原子、C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>のアルキル基、アルコキシカルボニル基、アルコキシアルコキシカルボニル基、又はアルキルアミノカルボニル基を示す。

【0019】アルキル基としては、メチル、エチル、n-ブロピル、1s0-ブロピル、n-ブチル、1s0-ブチル、tert-ブチル等が好ましい。

【0020】アルコキシカルボニル基としては、炭素数が2~10のものが好ましく、具体的にはメトキシカルボニル、エトキシカルボニル、n-ブロポキシカルボニル、1s0-ブロポキシカルボニル、n-ブトキシカルボニル、1s0-ブトキシカルボニル、tert-ブトキシカルボニル、n-ベンチルオキシカルボニル、n-\*

4

\*ヘキシルオキシカルボニル、2-エチル-ヘキシルオキシカルボニル、3, 5, 5-トリメチルヘキシルオキシカルボニル、n-ヘプチルオキシカルボニル、n-オクチルオキシカルボニル等が例示できる。

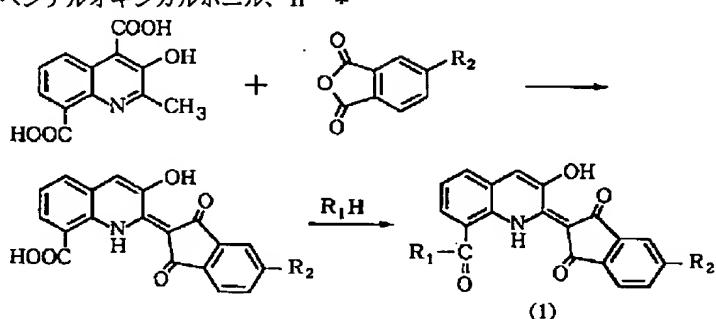
【0021】アルコキシアルコキシカルボニル基としては、炭素数が3~8のものが好ましく、具体的には2-メトキシエトキシカルボニル、2-エトキシエトキシカルボニル、2-n-プロポキシエトキシカルボニル、2-1s0-プロポキシエトキシカルボニル、2-n-ブトキシエトキシカルボニル、3-メトキシプロポキシカルボニル、3-エトキシプロポキシカルボニル、3-n-ブロポキシエトキシカルボニル、3-1s0-ブロポキシプロポキシカルボニル、3-n-ブトキシプロポキシカルボニル等が例示できる。

【0022】アルキルアミノカルボニル基としては炭素数が2~10のものが好ましく、具体的にはメチルアミノカルボニル、エチルアミノカルボニル、n-ブロピルアミノカルボニル、1s0-ブロピルアミノカルボニル、n-ブチルアミノカルボニル、1s0-ブチルアミノカルボニル、tert-ブチルアミノカルボニル、ベンチルアミノカルボニル、n-ヘキシルアミノカルボニル、n-ヘプチルアミノカルボニル、n-オクチルアミノカルボニル、ジメチルアミノカルボニル、ジエチルアミノカルボニル、ジ-n-ブロピルアミノカルボニル、ジ-n-ブチルアミノカルボニル、ジ-1s0-ブロピルアミノカルボニル等が例示できる。

【0023】本発明の一般式(1)で表される色素の製造法は常法による。即ち、下記反応式で示されるように、置換キノリン類と無水フタル酸との縮合反応、続いて、エステル化あるいはアミド化反応をすることによって得られる。

【0024】

【化3】



本発明の色素を用いて感熱転写記録用インキ組成物を製造する方法としては、上記色素を適当な樹脂、溶剤等と混合し、該記録用インキとすればよい。この場合の感熱転写記録用インキ組成物中の色素の量は通常2~5重量

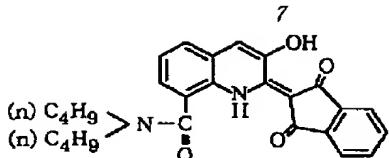
50

%である。

【0025】上記のインキを調製するための樹脂としては、通常の印刷インキに使用されているものが利用でき、ロジン系、フェノール系、キシレン系、石油系、ビ



\*該化合物のトルエン中での吸収極大波長 ( $\lambda_{\text{max}}$ ) は 455 nm であった。



(A)

\*

## (1) インキの調製方法

|             |          |
|-------------|----------|
| 上記式 (A) の色素 | 3 部      |
| ポリブチラール樹脂   | 4. 5 部   |
| メチルエチルケトン   | 46. 25 部 |
| トルエン        | 46. 25 部 |

上記組成の色素混合物をガラスビーズを使用し、ペイントコンディショナーで約30分間混合処理することによりインキを調製した。

## (2) 転写シートの作製方法

※

※グラビア校正機 (版深30  $\mu\text{m}$ ) を用い、背面に耐熱処理を施した9  $\mu\text{m}$ 厚のポリエチレンテレフタレートフィルムに、上記インキを乾燥塗布量が1.0 g/ $\text{m}^2$  になるように塗布、乾燥した。

## (3) 被記録材の作製

|   |         |
|---|---------|
| ポリエステル樹脂  | 0. 8 部  |
| (ylon 103 東洋紡製 $T_g = 47^\circ\text{C}$ )         |         |
| EVA系高分子可塑剤  | 0. 2 部  |
| (エルバロイ 741p 三井ポリケミカル製 $T_g = -37^\circ\text{C}$ ) |         |
| アミノ変性シリコーン  | 0. 04 部 |
| (KF-857 信越化学工業製)                                  |         |
| エボキシ変性シリコーン                                       | 0. 04 部 |
| (KF-103 信越化学工業製)                                  |         |
| メチルエチルケトン/トルエン/シクロヘキサン                            | 9. 0 部  |
| (重量比 4:4:2)                                       |         |

以上を混合し、塗工液を調製し、合成紙 (王子油化製、ユボFPG 150) にバーコーター (RK Print Coat Instruments社製造、No. 1) を用いて乾燥時 4.5 g/ $\text{m}^2$  になる割合で塗布し、100°Cで15分間乾燥した。

## (4) 転写記録

上記転写シートと上記被記録材とを、それぞれのインキ塗布面と塗工液塗布面とを対向させて重ね合わせ、転写シートの裏面から感熱ヘッド印加電圧10V、印字時間4.0ミリ秒の条件で記録を行い、最大転写色濃度2.05のイエロー色の記録を得た。

【0041】なお、最大転写色濃度は米国マクベス社製造デンシシメーターRD-514型 (フィルター: ラッテンNo. 58) を用いて測定した。

【0042】最大転写色濃度は下記式により計算した。

紙で摩擦した際の着色により堅牢度を判定した。画像の鮮明さは変化せず、また、白紙も着色せず記録画像の堅牢度は良好であった。

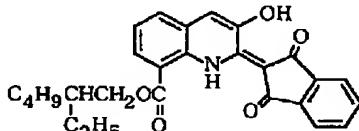
## 【0045】実施例2

後述する式 (B) の化合物を製造した。製造方法は、次の通りである。

【0046】o-ジクロルベンゼン50部に前記化合物 (3) を5部及びビリジン0.3部を加え、100°Cまで加熱し、これに塩化チオニル4.5部を滴下した。同温で2時間反応させた後、過剰の塩化チオニルを減圧で留去した。2-エチルヘキサノール7.8部を加え、80°Cで2時間反応させた。反応終了後、水蒸気蒸留によりo-ジクロルベンゼンを留去し、カラムクロマトグラフィーで精製して下記化合物 (B) を5.4部得た。

## 【0047】

## 【化7】



該化合物のトルエン中での吸収極大波長 ( $\lambda_{\text{max}}$ ) は 455 nm であった。

【0048】実施例1と同様にしてインキの調製、転写シート、被記録材の作製、転写記録を行い、最大転写色

【0043】最大転写色濃度 =  $10 \log_{10} (I_0/I)$

$I_0$  = 標準白色反射板からの反射光の強さ

$I$  = 試験物体からの反射光の強さ

また、得られた記録の耐光性試験をキセノンフェードメーター (スガ試験機株式会社製造) を用いてブラックパネル温度63±2°Cで実施した。記録は40時間の光照射でほとんど変色せず、高温及び高湿下の画像の安定性に優れたものであった。

【0044】また、得られた記録画像を50°Cの雰囲気中に48時間放置した後、画像の鮮明さ、及び表面を白

50

濃度2.15のイエローカーの記録を得た。

【0049】これらの記録について全て実施例1と同様の方法により耐光性試験を行ったところ、該記録は殆ど変化せず、高温及び高温下の画像の安定性にも優れたものであった。

【0050】また、実施例1と同様にして堅牢度試験を行ったが、画像の鮮明さは変化せず、また白紙も着色せず、記録画像の堅牢度は良好であった。

### 〔0051〕実施例3～24

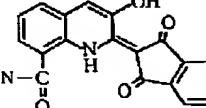
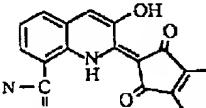
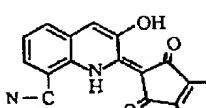
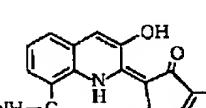
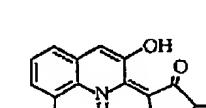
実施例1と同様の方法に従って、表1に示すイエロー色 10  
色素を製造し、インキの調製、転写シートの作製、被記\*

\*録材の作製及び転写記録を行い、表1に示す各々の記録を得た。

【0052】これらの記録について、全て実施例1と同様の方法により耐光性試験を行ったところ、該記録は殆ど変化せず、高温及び高温下の画像の安定性にも優れたものであった。

【0053】また、実施例1と同様にして堅牢度試験を行ったが、画像の鮮明さは変化せず、また白紙も着色せず、記録画像の堅牢度は良好であった。

卷 1

| 実例 | 構造式   | 最大転写<br>色濃度 | 耐光性 | 堅牢度 |
|----|---|-------------|-----|-----|
| 3  |    | 2.05        | ○   | ○   |
| 4  |   | 2.07        | ○   | ○   |
| 5  |  | 2.00        | ○   | ○   |
| 6  |  | 2.05        | ○   | ○   |
| 7  |  | 2.05        | ○   | ○   |

【0055】

40 【表2】

11

12

表1(続き)

| 実施例 | 構造式 | 最大吸収<br>波長度 | 耐光<br>性 | 堅牢<br>度 |
|-----|-----|-------------|---------|---------|
| 8   |     | 2.00        | ○       | ○       |
| 9   |     | 2.20        | ○       | ○       |
| 10  |     | 2.15        | ○       | ○       |
| 11  |     | 2.20        | ○       | ○       |
| 12  |     | 2.05        | ○       | ○       |

【0056】

30 【表3】

13

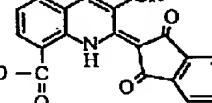
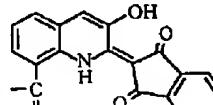
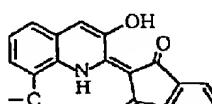
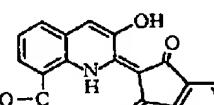
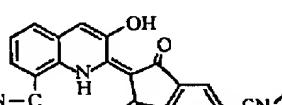
14

表1(続き)

| 実施例   | 構造式 | 最大吸光<br>色濃度 | 耐光<br>性 | 堅牢<br>度 |
|---|-----|-------------|---------|---------|
| 13<br>(n) $\text{C}_4\text{H}_9\text{CHCH}_2\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$  |     | 2.15        | ○       | ○       |
| 14<br>$\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ |     | 2.20        | ○       | ○       |
| 15<br>(n) $\text{C}_4\text{H}_9\text{CHCH}_2\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$  |     | 2.20        | ○       | ○       |
| 16<br>$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_4\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$  |     | 2.10        | ○       | ○       |
| 17<br>(i) $\text{C}_3\text{H}_7\text{OC}_2\text{H}_4\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$  |     | 2.15        | ○       | ○       |

15

表1(続き)

| 実施例 | 構造式   | 最大軸写<br>色濃度 | 耐光<br>性 | 堅牢<br>度 |
|-----|---|-------------|---------|---------|
| 18  |    | 2.10        | ○       | ○       |
| 19  |    | 2.15        | ○       | ○       |
| 20  |    | 2.25        | ○       | ○       |
| 21  |    | 2.20        | ○       | ○       |
| 22  |  | 2.18        | ○       | ○       |

【0058】

\*30\* 【表5】

表1 (焼き)

○：画像の鮮明さが変化せず、白紙も着色しなかった。

【0059】比較例1~4

表2に示すイエロー色色素を使用し、実施例1と同様の方法に従って、インキの調製、転写シートの作製、被記録材の作製及び転写記録を行った。また、実施例1と同様にして耐光性試験、堅牢度試験を行った。

【0060】結果は、表2に示すように、最大転写色濃度、耐光性及び堅牢度の条件を同時に満足させるものが得られず、さらに画像が不鮮明となり、白紙が著しく着色した。

[0061]

[表6]

表2

| 比較例 | 構造式                 | 最大転写色濃度 | 耐光性 | 堅牢度 |
|-----|---------------------|---------|-----|-----|
| 1   |                     | 1.10    | ○   | ○   |
| 2   |                     | 0.70    | ○   | ○   |
| 3   | C. I. ソルベント イエロー 56 | 1.75    | ×   | ×   |
| 4   | C. I. ディスバーズ イエロー 3 | 1.65    | ×   | ×   |

○：画像の鮮明さが変化せず、白紙も着色しなかった。

×：画像が不鮮明となり、白紙が著しく着色した。

【0062】

【発明の効果】本発明の一般式(1)で示されるイエローカラーカラーは熱転写時、感熱ヘッドに与えるエネルギーを変える事により、色素の昇華転写量を制御する事が出来るので、階調記録が容易であり、フルカラー記録に適している。

【0063】さらに、熱、光、温氣、薬品などに対して

安定であるため、転写記録中に熱分解することなく、得られる記録の保存性も優れている。

【0064】また、本発明の色素は有機溶剤に対する溶解性、及び水に対する分散性が良好であるため、均一溶媒、あるいは分散した高濃度のインキを調製する事が容易である。その結果、色濃度の良好な記録を得ることができ、実用上価値ある色素である。

フロントページの続き

(72)発明者 諏摩 啓輔  
福岡県大牟田市平原町300番地

(72)発明者 滝口 良平  
東京都新宿区市谷加賀町1丁目1番1号  
大日本印刷株式会社内

(72)発明者 江口 博  
東京都新宿区市谷加賀町1丁目1番1号  
大日本印刷株式会社内

(72)発明者 吉田 和哉  
東京都新宿区市谷加賀町1丁目1番1号  
大日本印刷株式会社内